

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 692 169

②1 N° d'enregistrement national : **92 07244**

⑤1 Int Cl⁵ : B 01 J 23/56, C 07 C 5/333, 11/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.06.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 17.12.93 Bulletin 93/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Le Peltier Fabienne, Cameron Charles,
Didillon Blaise et Burzynski Jean-Pierre.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Institut Français du Pétrole.

⑤4 Catalyseur de déshydrogénation d'hydrocarbures aliphatiques saturés en hydrocarbures oléfiniques.

⑤7 L'invention concerne un catalyseur de déshydrogéné-
tion de paraffines comprenant de 2 à 15 atomes de car-
bone par molécule, ledit catalyseur comprenant au moins
un support comportant au moins un oxyde inorganique ré-
fractaire, au moins un métal noble de la famille du platine et
au moins un élément M choisi dans l'ensemble formé par
les groupes IVB et VB de la classification périodique des
éléments, les lanthanides et les actinides, ledit élément M
étant susceptible de capter ou de libérer de l'hydrogène à
une température inférieure ou égale à la température de
déshydrogénation, ledit catalyseur étant régénérable par
au moins une étape de combustion sous milieu oxydant.

FR 2 692 169 - A1



Dans une première technique de préparation du catalyseur selon l'invention, l'élément M est incorporé dans le support par une première étape de préparation par gélification. On ajoute au moins un composé dudit élément M dans un Sol obtenu à partir de chlorure d'aluminium ou d'alcoolates d'aluminium. Ce Sol peut être gélifié et préformé pour conduire à un support renfermant l'alumine et l'élément M, selon le procédé déjà décrit dans les brevets US-A-2 620 314 et US-A-3 900 430.

Le support ainsi obtenu contenant l'élément M est dans une seconde étape imprégné selon les méthodes classiques par des solutions de composés des métaux que l'on désire introduire, en utilisant soit une solution commune de ces métaux, soit des solutions distinctes dans un ordre quelconque. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou des calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination par exemple entre 500 et 1000°C, de préférence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage d'air. Lesdits métaux sont le métal noble de la famille du platine, éventuellement un élément promoteur, éventuellement un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Dans une seconde technique préférée de préparation du catalyseur selon l'invention, le catalyseur est préparé à partir d'un support préformé selon les méthodes classiques consistant à imprégner le support au moyen de solutions de composés des métaux que l'on désire introduire. On utilise soit une solution commune des métaux présents dans le catalyseur soit des solutions distinctes dans un ordre quelconque. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou des calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination par exemple entre 500 et 1000°C, de préférence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage d'air. Lesdits métaux sont le métal noble de la famille du platine, l'élément M, éventuellement un élément promoteur, éventuellement un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Le composé utilisé pour introduire l'élément susceptible de capter ou de libérer de l'hydrogène à une température inférieure ou égale à la température de la réaction de déshydrogénation peut être choisi parmi les halogénures, les alcoolates, les alkyles, les oxydes, les oxalates, les sulfures dudit élément

par exemple sous forme de chlorures de titane ou de zirconium, d'alcoolates de titane ou de zirconium ou de nitrates de titane ou de zirconium.

- 5 L'élément promoteur peut être incorporé dans le support par imprégnation de ce support à l'aide d'une solution adéquate, aqueuse ou organique, de préférence aqueuse, renfermant un sel dudit élément par exemple sous forme de chlorure, stannate, acétate ou tartrate. L'utilisation de sels d'étain comme le tartrate ou l'acétate est préférée.
- 10 Le métal alcalin ou alcalino-terreux peut être introduit dans le support au moyen d'une solution aqueuse contenant des sels décomposables dudit élément sous forme de nitrate, de carbonate ou d'acétate, comme par exemple le carbonate de potassium.
- 15 L'introduction du métal noble de la famille du platine est effectuée de préférence par imprégnation du support par une solution aqueuse d'un composé halogéné. Le platine est préférentiellement introduit sous forme d'acide chloroplatinique. Après l'introduction du métal noble de la famille du platine, le produit obtenu est calciné après un éventuel séchage; la
- 20 calcination est effectuée de préférence à une température comprise entre 400 et 700°C en présence d'un composé organique halogéné. Les composés organiques halogénés sont choisis par exemple dans le groupe formé par le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le dichlorométane et le dichloropropane.
- 25 D'une manière facultative le catalyseur peut contenir un composé du soufre. L'introduction du soufre dans le catalyseur peut être réalisée de nombreuses manières. Elle peut par exemple être réalisée en injectant un composé organique soufré dans la charge tel que le diméthyl disulfure (DMDS).
- 30 La réaction de déshydrogénation est précédée d'une réduction selon toute technique connue de l'homme du métier. Ladite réduction est éventuellement précédée d'une oxyhalogénéation et elle est éventuellement suivie d'une sulfuration selon toute technique connue de l'homme du métier. Ladite
- 35 réduction se fait préalablement à la réaction de déshydrogénation ou alors au cours de la réaction elle-même.

La réaction de déshydrogénation s'effectue en général à une pression comprise entre 0,2 et 20 bar absolus (1 bar= 0,1 MPa) et à une température comprise entre 400 et 800°C en fonction de la nature de la charge, la température étant avantageusement comprise entre 560 et 700°C pour une charge comprenant principalement du propane, entre 450 et 600°C pour une charge comprenant principalement de l'isobutane, et entre 400 et 550°C pour une charge comprenant principalement de l'isopentane, sous une pression préférée de 1 à 10 bar absolus. Il peut être avantageux d'utiliser de l'hydrogène comme diluant. Le rapport molaire hydrogène/hydrocarbure est généralement compris entre 0 et 20 et de préférence entre 0 et 6. Les vitesses spatiales volumiques (par rapport à la charge liquide) préconisées sont habituellement de 0,5 à 20 h⁻¹ et préférentiellement de 1,5 à 5 h⁻¹. La charge d'hydrocarbures comprend principalement des hydrocarbures aliphatiques saturés comportant de 2 à 15 atomes de carbone par molécule, de préférence des hydrocarbures aliphatiques saturés comportant de 2 à 5 atomes de carbone par molécule tels que le propane, le n-butane, le n-pentane, les isomères du butane et du pentane ou leurs mélanges. La charge peut aussi comprendre des hydrocarbures insaturés comportant de 2 à 15 atomes de carbone par molécule.

20

Le catalyseur selon l'invention est régénérable par au moins une étape de combustion sous milieu oxydant.

Le régénération du catalyseur se fait en système cyclique ou continu. Elle peut consister en une simple combustion des dépôts de coke, la réduction qui précède la réaction de déshydrogénation étant menée au cours de la réaction de déshydrogénation elle-même. Cette opération de combustion est habituellement réalisée par injection d'air dans un mélange inerte. La teneur en oxygène dans le gaz à l'entrée de la régénération est de préférence comprise entre 0,1 et 2 % en volume. La combustion est habituellement réalisée à une température comprise entre 350 et 550 °C et sous une pression comprise entre 1 et 15 bar absolus.

La combustion peut éventuellement être précédée d'une opération de strippage du soufre contenu dans le catalyseur dans le cas où le catalyseur comprend du soufre introduit par injection de DMDS par exemple.

La régénération peut également inclure à l'issue de l'étape de combustion du coke une étape d'oxyhalogénéation du catalyseur, de préférence une oxychloration. Pour cela, on augmente la teneur en oxygène dans le gaz à l'entrée de la régénération d'au moins 10 % par rapport à la valeur de l'étape précédente de combustion. On introduit simultanément au moins un dérivé halogéné, c'est-à-dire au moins un halogène et/ou un composé halogéné. On utilise de préférence du chlore et/ou au moins un composé chloré. La proportion d'halogène et/ou de composé halogéné employé(s) est telle que l'on puisse former 0,2 à 1,5 % en poids d'un dérivé halogéné d'alumine par rapport au catalyseur soumis à la régénération. L'oxyhalogénéation est effectuée à une température comprise entre 350 et 550 °C et sous une pression comprise entre 1 et 15 bar absolus. On effectue généralement une étape d'oxydation du catalyseur à l'issue de l'oxyhalogénéation au cours de laquelle la teneur en oxygène dans le gaz à l'entrée de la régénération est comprise entre 3 et 20 % en volume, la température moyenne est comprise entre 350 et 550 °C et la pression est comprise entre 1 et 15 bar absolus.

Avant de soumettre le catalyseur régénéré aux conditions de la réaction, celui-ci subit une réduction préalable sous un gaz contenant de l'hydrogène, de préférence sous hydrogène pur. Cette réduction peut être effectuée dans l'enceinte de régénération si celle-ci est distincte de l'enceinte réactionnelle, dans la zone réactionnelle elle-même ou dans une zone intermédiaire distincte des zones de régénération et de réaction. Cette réduction, si elle n'a pas été effectuée préalablement à la réaction, peut aussi se produire dans l'enceinte réactionnelle après que l'on démarre la réaction : les premiers temps de la réaction servent alors à la transformation du catalyseur en une forme active catalytiquement pour la déshydrogénation. La réduction est effectuée, sous courant de gaz contenant de l'hydrogène, de préférence sous courant d'hydrogène pur, à une température comprise entre 330 et 600 °C et à une pression comprise entre 2 et 25 bar absolus, de préférence entre 4 et 15 bar absolus.

La sulfuration éventuelle du catalyseur peut suivre cette étape de réduction et donc précéder la réaction de déshydrogénation en elle-même.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (selon l'invention)

5

Le catalyseur A est préparé par ajout de 48 g d'une solution aqueuse contenant 0,57 g de bis acétylacétonate de platine à 80 g de support alumine sous forme de billes de 2,4 à 4 mm de diamètre. Le solide est alors calciné à 350°C sous un débit d'air sec de 80 l/h pendant 2 heures puis réduit à 450°C sous un débit d'hydrogène de 80 l/h. Ce catalyseur A contient 0,3 % poids de platine.

Le catalyseur B est préparé par ajout de 48 cc d'une solution alcoolique (éthanol) contenant 0,26 g d'isopropylate de titane à 80 g d'alumine. Le solide est ensuite calciné à 530°C pendant 2 heures. Cet échantillon contient alors 500 ppm de titane. Ensuite on dépose 0,2 % pds de platine par ajout de 48 g d'une solution aqueuse contenant 0,38 g de bis acétylacétonate de platine à 80 g de ce support alumine contenant du titane. Le solide est alors calciné à 350°C sous un débit d'air sec de 80 l/h pendant 2 heures puis réduit à 450°C sous un débit d'hydrogène de 80 l/h.

Les échantillons A et B ont été caractérisés par la technique de réduction en température programmée TPR qui mesure la quantité d'hydrogène consommé lors de la réduction des échantillons de 20 à 450°C sous un mélange à 5 % molaire d'hydrogène dans de l'argon. Avant l'analyse TPR les deux échantillons sont calcinés à 530°C pendant 2 heures. On a vérifié que l'alumine contenant 500 ppm de titane (sans platine) ne consommait pas d'hydrogène de 20 à 450°C. Le tableau 1 présente les quantités d'hydrogène nécessaires à la réduction des catalyseurs Pt/Al₂O₃ sans titane (A) et avec titane (B).

TABLEAU 1

Catalyseurs	H ₂ /Pt (molaire)
A	2,0
B	4,1

Dans le cas de l'échantillon A, la quantité d'hydrogène consommé ($H_2/Pt=2$) correspond à la quantité théorique nécessaire pour la réduction de l'oxyde de platine PtO_2 contenu dans ledit échantillon. La quantité d'hydrogène consommé est largement excédentaire dans le cas de l'échantillon B. Cette dernière quantité montre que la présence de titane permet de capter de l'hydrogène à une température inférieure ou égale à $450^\circ C$.

EXEMPLE 2 (comparatif)

Le catalyseur C est constitué de 10 g du catalyseur A broyé entre 100 et 300 micromètres et mélangé à 1,6 g d'hydruure de titane (Aldrich Chemical Company). Le catalyseur D correspond au catalyseur C calciné 4 heures à $530^\circ C$ puis réduit sous hydrogène pur à $530^\circ C$ pendant 2 heures.

Les résultats de l'analyse par diffraction X pour les différents catalyseurs décrits ci-dessus sont présentés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Catalyseurs	Prétraitement	Raies DRX ($10^{-10}m$)	Phases identifiées
C	-	2,56, 1,56 et 1,33	TiH_2 et $TiH_{1,9}$ uniquement
D	calcination $530^\circ C$ réduction $530^\circ C$	3,25, 2,49 et 1,69	TiO_2 uniquement

L'analyse par diffraction X montre qu'une calcination à $530^\circ C$ du catalyseur C conduit à l'oxydation de la phase hydruure de titane en TiO_2 et que cette oxydation n'est pas réversible après une étape de réduction sous hydrogène à $530^\circ C$ (absence de phases de titane réduites pour le catalyseur D).

Ces résultats montrent, dans le cas d'un mélange mécanique de TiH_2 et d'un catalyseur platine sur alumine, qu'une étape de calcination sous air à $530^\circ C$ suivie d'une étape de réduction sous hydrogène pur ne permet pas de

retrouver l'état initial réduit du titane qui est la phase active du système déshydrogénant utilisé par Fanelli et coll.

EXEMPLE 3 (comparatif) Stabilité d'un catalyseur selon l'art antérieur

5

Le catalyseur E est préparé à partir de 80 g d' alumine à laquelle on ajoute 48 cc d'une solution aqueuse contenant 1,85 g d'acétate d'étain. Le solide est alors calciné à 530°C pendant 2 heures. On ajoute ensuite 48 cc d'une solution aqueuse contenant 1,7 g de carbonate de potassium puis
10 l'échantillon est calciné sous air à 530°C pendant 2 heures. Le platine est finalement introduit par ajout d'une solution aqueuse contenant 1,16 g d'acide hexachloroplatinique. Puis le catalyseur est calciné à 530°C pendant deux heures. Le catalyseur final contient (teneurs pondérales par rapport à l'alumine) 0,62 % de platine, 0,96 % de potassium, 0,88 % d'étain et 1,5 % de
15 chlore.

9,8 g de ce catalyseur ont été chargés dans un réacteur tubulaire isotherme en quartz. Ce réacteur fonctionne en flux descendant à la pression atmosphérique. Le catalyseur est calciné pendant deux heures sous un débit
20 d'air sec de 15 l/h à 530°C avec une vitesse de montée en température de 1°C par minute. Après un balayage sous azote, le catalyseur est réduit à 530°C sous un débit d'hydrogène de 15 l/h pendant deux heures. Ensuite on injecte pendant une heure 15 l/h d'un mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène dans un rapport molaire de 100. On termine la réduction sous 15
25 l/h d'hydrogène pur à 530°C pendant une heure. Après quoi on injecte à une vitesse spatiale volumique (par rapport à la charge liquide) de 4 h⁻¹, une charge d'hydrocarbures contenant 92,6 % d'isobutane, 6% de n-butane et 1, 4 % de propane. On arrête le débit d'hydrogène et on stabilise la température de la réaction à 510°C. Les résultats reportés dans le tableau 3 montrent que
30 ce catalyseur est pratiquement stable pendant 150 heures puis se désactive au cours des 150 heures suivantes.

TABLEAU 3

Durée (h)	rendement iC4=(%pds)	conversion iC4 (%pds)	sélectivité iC4=(%pds)
0	38,1	41,4	92,1
100	36,2	38,6	93,7
150	36,4	38,6	94,8
200	34,0	36,0	94,4
300	30,1	31,2	96,5

EXEMPLE 4 (selon l'invention) Stabilité d'un catalyseur selon l'invention

5

L'alumine contenant 500 ppm de titane est préparée par ajout de 48 cc d'une solution alcoolique (éthanol) contenant 0,26 g d'isopropylate de titane à 80 g de support alumine. Le solide est ensuite calciné à 530°C pendant 2 heures.

- 10 Le catalyseur F est préparé suivant exactement le même protocole que le catalyseur E mais à partir de l'alumine contenant 500 ppm de titane au lieu de l'alumine. Il est testé exactement dans les mêmes conditions que le catalyseur E à la pression atmosphérique, à 510°C et sans injection d'hydrogène à l'entrée du réacteur.

15

Les résultats du tableau 4 montrent que la stabilité du catalyseur F contenant 500 ppm de titane est bonne pendant 200 h, puis reste satisfaisante jusqu'à 400 h.

20

TABLEAU 4

Durée (h)	rendement iC4=(%pds)	conversion iC4 (%pds)	sélectivité iC4=(%pds)
20	35,9	38,2	93,9
100	34,6	36,3	95,2
200	34,6	36,2	95,6
300	34,0	35,7	95,3
400	33,0	34,6	95,4

La stabilité du catalyseur F selon l'invention est meilleure que celle du catalyseur E comparatif (cf. exemple 3 tableau 3).

5 **EXEMPLE 5 (selon l'invention) Régénération d'un catalyseur selon l'invention**

Après un balayage d'azote et une diminution de la température à 450°C, le catalyseur F est ensuite régénéré à 450°C sous un débit de 100 l/h d'azote contenant 0,5 % volume d'oxygène. Puis le catalyseur est réduit et mis en
10 oeuvre exactement de la même manière que dans l'exemple 3 décrit précédemment. Les résultats du tableau 5 montrent que l'on retrouve les performances catalytiques du cycle précédent ce qui traduit la régénérabilité du catalyseur.

15

TABLEAU 5

Durée (h)	rendement iC4=(%pds)	conversion iC4 (%pds)	sélectivité iC4=(%pds)
20	36,3	39,5	91,9
100	37,1	39,8	93,2
200	37,0	38,9	95,1
300	36,5	38,3	95,4
400	34,1	35,5	96,1

REVENDECATIONS

- 1 - Catalyseur de déshydrogénation d'une charge d'hydrocarbures comportant principalement des hydrocarbures aliphatiques saturés
5 comprenant de 2 à 15 atomes de carbone par molécule, ledit catalyseur comprenant au moins un support comportant au moins un oxyde inorganique réfractaire, au moins un métal noble de la famille du platine et au moins un élément M choisi dans l'ensemble formé par les éléments des groupes IVB et VB de la classification périodique des éléments, les éléments de la famille des lanthanides et les éléments de la famille des actinides, ledit élément M
10 étant susceptible de capter ou de libérer de l'hydrogène à une température inférieure ou égale à la température de la réaction de déshydrogénation, ledit catalyseur étant régénérable par au moins une étape de combustion sous milieu oxydant.
- 15 2 - Catalyseur selon la revendication 1 tel que la charge comprend des hydrocarbures comportant principalement des hydrocarbures aliphatiques saturés comprenant de 2 à 5 atomes de carbone par molécule.
- 20 3 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2 comprenant au moins un métal choisi dans le groupe des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux.
- 25 4 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, le rhénium, le tungstène, le chrome et le fer.
- 30 5 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 comprenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par les halogènes.
- 35 6 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant du soufre.
- 7 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 renfermant en poids par rapport au support :

- a) de 0,01 à 2% d'au moins un métal noble de la famille du platine,
- b) de 0,01 à 5% d'au moins un élément M,
- c) éventuellement de 0,01 à 3% d'au moins un élément promoteur,
- d) éventuellement de 0,1 à 3% d'au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux.

5

8 - Préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 par imprégnation du support par les solutions des différents métaux présents dans le catalyseur.

10

9 - Préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 comportant une première étape de préparation du support par gélification, l'élément M étant ainsi incorporé dans ledit support, puis une seconde étape d'imprégnation du support obtenu en première étape par les solutions des différents métaux, différents de M, présents dans le catalyseur.

15

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche**

**N° d'enregistrement
national**

FR 9207244
FA 472389

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X Y	US-A-3 903 191 (E. L. PULLITZER) * revendication 1; exemple 1 *	1-5,7-9 6
X	--- US-A-4 210 769 (G. J. ANTOS) * revendications 1-3,11,13 *	1,2
Y	--- US-A-4 594 334 (G. J. ANTOS) * revendication 1 *	6
A	--- US-A-4 511 673 (Y. ETO)	
A	--- GB-A-2 120 572 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07C B01J
Date d'achèvement de la recherche 02 AVRIL 1993		Examinateur THION M.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un ou plusieurs autres documents O : divulgation non écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

THIS PAGE BLANK (USPTO)